

スルホン化縮合多環芳香族レジンの合成と機能評価

Synthesis and evaluation of sulfonated condensed polynuclear aromatic resins

新潟生命歯学部 種 村 潔

Kiyoshi TANEMURA

The Nippon Dental University, School of Life Dentistry at Niigata,
1-8 Hamaura-cho, Chuo-ku, Niigata 951-8580, Japan

Abstract: Sulfonated condensed polynuclear aromatic (S-COPNA) resins were synthesized by the reactions of p-xylylene glycol and terephthalaldehyde with pyrene catalyzed by p-toluenesulfonic acid, respectively. Sulfonated polypyrene, sulfonated polyanthracene, and sulfonated polynaphthalene were prepared. Esterification of carboxylic acids and hydrolysis of esters were investigated. Hydrolysis of alkynes were examined.

Key words: Sulfonation, Solid acids, Aromatic resins, Protonic acids

(2020年12月14日 受理)

最初に、本研究を開始した経緯について述べることにする。本学では材料科学という基礎系の専門科目があるが、これまでは、最初の基礎的な範囲を化学の鈴木常夫先生が担当していた。ある日、歯科理工学の小倉先生から、材料科学を担当して欲しいという話が教授を通してあったが、この分野はあまり詳しくないのもあり、最初はあまり気が進まなかったが、引き受けることにした。しかし、実際に講義を行ってみると、なかなか面白くなってきて、レジン（ポリマー）の分野に興味が湧いてきた。

ある日、何気なく、化学関係の本をパラパラとみてみると、Sugar Catalystという物質の記事を見つけた。これは、東工大の原亨和先生のグループが報告したポリマーであり、グルコースを焼いて作った炭化物をスルホン化して作成するものである¹⁾。初めて記事を見た時、これは大量に存在するものから簡単に合成することが可能で、活性も非常に高いので、これはすごい研究だと思った。

スルホン化ポリマーの研究は、世界中で非常に沢山なされているが、原料に別なものを使用して、さらに構造の調整もできれば、活性の調節なども

可能となり、良い研究になると思った。

このようにしてポリマーの研究が始まったのであるが、本稿では、簡便に作成することが可能な幾つかの強酸性レジンの合成と反応について概説する。

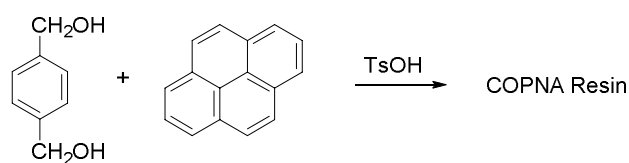
1. スルホン化S-COPNAレジンの合成と反応²⁾

まず、原先生たちのSugar Catalystを参考にするため、一度、このレジンを作成してみることにした。グルコースを高温炉に入れて加熱したところ、モクモクと真っ黒い「すす」を含んだガスが噴き出して、高温炉がみるみる真っ黒になってしまった。ドアを開けてみると、底の方に炭化物が残っており、加熱中に大量のガスが放出されたらしい。得られた炭化物をスルホン化してSugar Catalystを作成し、活性を調べてみたところ、予想通り、非常に高活性であることが分かった。

さて、今回、自分の研究で、どのような反応を用いるかという問題があるが、これをしばらくの間、ずっと考えていた。ある日、書店で高分子関係の棚の本を見てみると、大谷先生らによって作成されたCOPNAレジンというレジンが目にと

まった³⁾。これは、p-キシリレンジオールとピレンなどの縮合芳香環化合物を酸触媒で重合して作るものである。記事が出ている本は、非常に高価で、記事も1ページしかないので、内容を必死で覚えて、なんとか忘れないように家まで帰った。結局、完全に覚えるまで書店に3回ほど通った。

大学で、さっそくレジンの合成に取りかかった。フラスコに、p-キシリレンジオールとピレン、フェナントレン、ナフタレンなどの縮合芳香族環化合物を入れ、酸触媒としてp-トルエンスルホン酸を加え無溶媒で加熱した。さらに、硬化させるために高温で加熱を行い炭化させた。このようにして得られたレジンをスルホン化し、目的とするCOPNAレジンを合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of COPNA resin

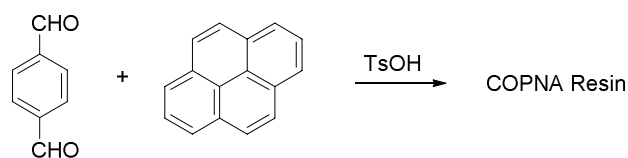
合成したスルホン化COPNAレジンを使用して、カルボン酸のエステル化反応とエステル類の加水分解反応を検討したところ、いずれも非常に活性が高いことが分かった。

2. 架橋剤にテレフタルアルデヒドを用いたスルホン化S-COPNAレジンの合成と反応⁴⁾

このようにして、p-キシリレンジオールを架橋剤に用いて、スルホン化COPNAレジンを合成することが出来たので、次に、架橋剤に別な化合物を使用して新たなスルホン化COPNAレジンを合成して反応を検討することを計画した。一般に、レジンでは、架橋することで物理的、機械的な強度が増大し、触媒として適切な性質になる。そこで、今度は、架橋剤として、テレフタルアルデヒドを使用し、それをスルホン化することで、新しいレジンを合成することにした。

前回と同様に、ピレンにテレフタルアルデヒドを混ぜ、酸触媒としてp-トルエンスルホン酸を加え加熱した。さらにそれを高温で強熱し炭化させ、スルホン化することで、スルホン化COPNAレジンを合成した (Scheme 2)。

合成したスルホン化COPNAレジンも同様に高活性を示したが、モノマーにp-キシリレンジオールを使用したスルホン化レジンの方が性質がわずかに優れていることが分かった。

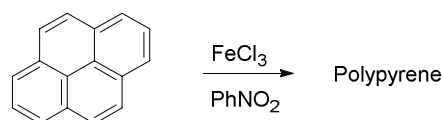


Scheme 2. Synthesis of COPNA resin

3. スルホン化反応ポリピレン、スルホン化反応ポリアントラセン、スルホン化反応ポリナフタレンの合成と反応⁵⁾

また、スルホン化ポリマーを合成する方法として、ベンゼン環をp位で連結させて、それをスルホン化して作成するスルホン化ポリフェニレンが知られている。そこで、今回も、ナフタレン、アントラセン、ピレンをまず重合させ、それをスルホン化してスルホン化レジンを合成してみることにした。

ナフタレン、アントラセン、ピレンをまず、ニトロベンゼン中で塩化鉄を酸化剤に用いて重合を行い、それをスルホン化してスルホン化レジンを合成した。作成したスルホン化レジンは熱水にもほとんど溶解せず、さらにカルボン酸のエステル化反応とエステルの加水分解反応において高い活性を示した。ピレンを用いたレジが一番、活性が高く、アントラセン、ナフタレンとなるにつれて活性が低くなった。しかし、ナフタレンの場合でさえ、従来知られているスルホン化レジんに比べて活性は高かった (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of Polypyrene

合成したレジンは有機溶媒や水にほとんど溶解しないため、構造決定が難しいので、この時点で論文誌に投稿してみたが、レジンの構造が決められていないということで却下された。再度、構造についてNMR等の機器分析を使用して詳細に研究し、別な論文誌に投稿したところ、今回は無事アクセプトされたので、ほっとした。これらのレジンの構造はNMR等を用いて類推したが、とにかく、溶解度が低いことと、これまで、ポリマーの構造についてNMRを用いて調べたことがなかったこと、さらに、得られたスペクトルが非常

に複雑であるため、構造決定は困難を極めた。

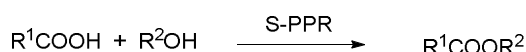
大学時代の指導教官は、研究は50 kgの荷物を背負って富士山を登るようなものだ、と良くおっしゃっていたが、私もまったく同感である。さらに自分の感覚として、研究はお寺での修行や滝修行にも似ていると思う。このように、研究は、苦しい過程や同じ作業の繰り返しが非常に多いが、新しい発想を思いついた瞬間や、苦労してまとめた論文を他の研究者が引用してくれた時にやりがいを感じている。

4. スルホン化ポリピレンを用いるエステル化反応⁶⁾

このようにして、スルホン化ポリピレン (S-PPR) を合成することができたが、このレジンには疎水性が非常に大きいので、エステル化反応において、生成する水を除かなくても、エステル化反応が進行すると考えた。

エステル化反応は、有機合成反応において、非常に重要な反応の一つであるが、これを1モルのカルボン酸と1モルのアルコールを用いて反応を行うことは難しい。この時、生成する水が逆反応を進行させるため、生成した水を除くことが必要である。これをスルホン化ポリピレンの疎水性を利用して行うという訳である。

早速、実験を行ったところ、スルホン化ポリピレンを触媒として用いると、様々なカルボン酸類のエステル化反応において、生成する水を除くことなしに高収率で生成物を得ることができた (Scheme 4)。また、スルホン化ポリピレンを用いて、カルボン酸類のエステル交換反応も行うことができた。



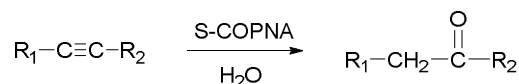
Scheme 4. Synthesis of esters

5. スルホン化COPNAレジンを用いるアルキン類の加水分解反応⁷⁾

このように、疎水性の大きなスルホン化レジンには、反応を有利に進めることが分かったので、次に、疎水性の大きなスルホン化レジンを用いて、普通は進行しにくい反応の活性化を試みた。いくつかの試行実験の後、選んだのは、アルキン類の加水分解反応である。アルキン類の加水分解反応

はなかなか難しい反応で、水を付加させるには強力な酸触媒や水銀塩が必要である。そこで、疎水性の大きなスルホン化レジンを用いれば、有毒な金属を使用することなく、後処理もろ過だけという簡便な操作で合成が可能となる。

早速、疎水性の高いスルホン化レジンを用いて実験を行ったところ、S-COPNAレジンを用いた場合に、様々なアルキン類が水と反応して、ケトン類が得られることが分かり、アルキン類の加水分解反応もうまく進行することが分かった (Scheme 5)。



Scheme 5. Hydration of alkynes

このように、数種類のスルホン化レジンで合成することができたが、いずれも、非常に簡単な操作で、合成段階数も少なく、活性も非常に高いので、食堂で一緒にご飯を食べている他の先生達から、「良さそうな触媒だから特許を取ってみたいら？」と何度か勧められたのもあり、学会に出かけた時に、数社の企業と試薬会社に相談してみた。担当者が会社に持ち帰って検討して下さったが、結局、特許は難しいということであった。その後、これらの合成したスルホン化レジンには、あまり反響もなく、論文の引用も多くないので、この時、特許を取らなくて良かったと思った。

この後、研究の中心は、シリカゲル、メソポーラスシリカ、活性炭を用いた有機合成へと移っていくのであるが、これらのスルホン化レジン合成を行ったことで、ポリマーの扱い方や高分子関係の勉強したことが、シリカゲルなどの研究で役に立っていると思う。

引用文献

- 1) Toda M, Takagaki A, Okamura M, Kondo J N, Hayashi S, Domen K, and Hara M, *Nature*, **438**, 178-178, 2005.
- 2) Tanemura K, Suzuki T, Nishida Y, and Horaguchi T, *Tetrahedron*, **67**, 1314-1319, 2011.
- 3) Otani S, Kobayashi Y, Inoue H, Ota E, Rasckovic V, Hongan Y, Ota M, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1220-1228, 1986
- 4) Tanemura K, Suzuki T, Nishida Y, and Horaguchi T, *Polym. Bull.*, **68**, 705-719, 2012.
- 5) Tanemura K, Suzuki T, and Horaguchi T, *J. App. Polym. Sci.*, **127**, 4524-4536, 2013.

- 6) Tanemura K and Suzuki T, *Tetrahedron Lett*, **54**, 1972-1975, 2013.
- 7) Tanemura K and Suzuki T, *Tetrahedron Lett*, **58**, 955-958, 2017.